

УДК 541.64:539.199:535.5

**ТЕОРИЯ УПРУГОГО СВЕТОРАССЕЯНИЯ В РАСТВОРАХ
ПОЛУГИБКИХ МАКРОМОЛЕКУЛ В ОБЛАСТИ
ЖИДКОКРИСТАЛЛИЧЕСКОГО ПЕРЕХОДА**

Иванов В. А., Семенов А. Н.

Рассмотрена теория упругого рассеяния света от изотропного раствора полугибких персистентных макромолекул при приближении к точке ЖК-перехода. Вычислено дифференциальное сечение рассеяния в единице объема для рассеяния под произвольным углом и с произвольным значением волнового вектора рассеяния \mathbf{q} , а также степень деполяризации рассеянного света. Обсуждены аналитические результаты для малых q , а также точные результаты численного расчета на ЭВМ. Проведено сравнение с экспериментом.

Светорассеяние в полимерных системах является важным источником информации о структуре и конформации макромолекул [1]. Особенности светорассеяния в растворах жесткоцепных полимеров обусловлены в первую очередь тем, что эти системы вследствие сильной анизотропии молекул могут переходить в ЖК-состояние при увеличении объемной доли полимера Φ в растворе [2, 3]. Метод светорассеяния оказался весьма полезным при экспериментальном изучении перехода изотропный полимерный раствор — нематик [4, 5].

Полимерная цепь называется полугибкой, если ее полная контурная длина L много больше, а эффективный диаметр d много меньше, чем сегмент Куна \tilde{l} . Интенсивность светорассеяния в растворе полугибких макромолекул была вычислена только для нулевого вектора рассеяния \mathbf{q} [13]. В настоящей работе исследовано светорассеяние в изотропном растворе полугибких персистентных макромолекул при произвольном q . В основу работы положен метод Лифшица [7], использованный в работах [8, 9] для изучения ЖК- и конформационных переходов в растворах жесткоцепных полимеров.

Рассмотрим раствор полугибких персистентных макромолекул $d \ll \tilde{l} \ll L$. Разобъем каждую макромолекулу на короткие сегменты длины \tilde{l} , $d \ll \tilde{l} \ll l$, которые можно считать жесткими стержнями (рис. 1). Пусть $\tilde{c}(\mathbf{n}, \mathbf{r})$ — локальная концентрация сегментов с ориентацией \mathbf{n} , центр тяжести которых находится в точке \mathbf{r} (\mathbf{n} — единичный вектор, тангенциальный к оси макромолекулы в точке \mathbf{r}). Очевидно, что

$$\tilde{c}(\mathbf{n}, \mathbf{r}) = \sum_a \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_a) \delta(\mathbf{n} - \mathbf{n}_a),$$

где \mathbf{r}_a и \mathbf{n}_a — параметры сегмента с номером a , поэтому $\int \tilde{c}(\mathbf{n}, \mathbf{r}) d^2nd^3r = N$ (N — полное число сегментов \tilde{l} в растворе).

Пусть на образец падает электромагнитная волна $E = E_0 e^{i(\omega t - kr)}$ с поляризацией e . В экспериментах обычно измеряют дифференциальное сечение рассеяния в единице объема h , связанное с интенсив-

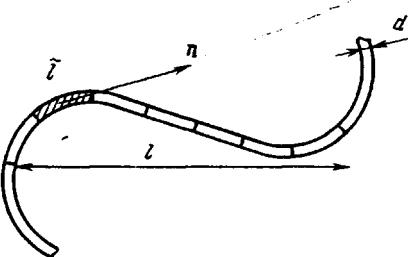


Рис. 1. Персистентная макромолекула и ее разбиение на жесткие стержни \tilde{l}

ностью I компоненты рассеянного света с поляризацией e' , которая выделяется поляризационным анализатором, расположенным соответствующим образом. Эта интенсивность равна [10, 11]

$$= I \frac{c}{8\pi} \left(\frac{E_0 \omega^2}{4\pi R c^2} \right)^2 \iiint \langle \alpha_{ij}(\mathbf{r}) \alpha_{i'j'}(\mathbf{r}') \rangle \exp[-i\mathbf{q}(\mathbf{r}-\mathbf{r}')] d^3r d^3r' e_i' e_i' e_j e_{j'}, \quad (1)$$

где R – расстояние от образца до точки наблюдения, $\mathbf{q} = \mathbf{k}' - \mathbf{k}$ – волновой вектор рассеяния (\mathbf{k}' – волновой вектор рассеянной волны), $\alpha_{ij}(\mathbf{r})$ – тензор диэлектрической восприимчивости; интегрирование в формуле (1) проводится по всему объему образца. Диэлектрическая поляризуемость одного сегмента χ_{ij} в силу его симметрии должна быть одноосным симметричным тензором общего вида

$$\chi_{ij}(n) = \tilde{\alpha}_0 \delta_{ij} + \tilde{\beta}_0 \frac{3n_i n_j - \delta_{ij}}{2},$$

поэтому

$$\alpha_{ij}(\mathbf{r}) = \int \tilde{\epsilon}(n, \mathbf{r}) \chi_{ij}(n) d^2n = \tilde{\alpha}_0 \tilde{\epsilon}(\mathbf{r}) \delta_{ij} + \tilde{\beta}_0 Q_{ij}(\mathbf{r}), \quad (2)$$

где $\tilde{\epsilon}(\mathbf{r}) = \int \tilde{\epsilon}(n, \mathbf{r}) d^2n$ – локальная концентрация сегментов с произвольной ориентацией, $Q_{ij}(\mathbf{r}) = \int \tilde{\epsilon}(n, \mathbf{r}) \frac{3n_i n_j - \delta_{ij}}{2} d^2n$ – тензорный параметр порядка. При этом предполагается, что диэлектрическая восприимчивость единицы объема растворителя $\chi_s = 0$. Если это не так, формулы (1) и (2) остаются в силе, только под I следует понимать интенсивность избыточного рассеяния по сравнению с фоном от чистого растворителя, а $\tilde{\alpha}_0$ заменить на перенормированную величину: $\tilde{\alpha}_0 \rightarrow \tilde{\alpha}_0 - \chi_s V$, где $V = \frac{\pi}{4} d^3l$ – объем одного сегмента. Коррелятор, входящий в правую часть формулы (1), можно записать в виде

$$\langle \alpha_{ij}(\mathbf{r}) \alpha_{i'j'}(\mathbf{r}') \rangle = \tilde{\alpha}_0^2 \delta_{ij} \delta_{i'j'} \langle \tilde{\epsilon}(\mathbf{r}) \tilde{\epsilon}(\mathbf{r}') \rangle + \tilde{\beta}_0^2 \langle Q_{ij}(\mathbf{r}) Q_{i'j'}(\mathbf{r}') \rangle, \quad (3)$$

причем все корреляторы зависят только от разности $\mathbf{r} - \mathbf{r}'$ в силу того, что в среднем жидкость однородна. Первое слагаемое в правой части соотношения (3) соответствует рассеянию на флуктуациях концентрации, второе – на флуктуациях ориентации.

Пусть

$$Q_{iij'j''}(\mathbf{q}) = \int \langle Q_{ij}(\mathbf{r}) Q_{i'j''}(0) \rangle \exp(-i\mathbf{qr}) d^3r \quad (4)$$

$$D(\mathbf{q}) = \int \langle \tilde{\epsilon}(\mathbf{r}) \tilde{\epsilon}(0) \rangle \exp(-i\mathbf{qr}) d^3r$$

Справедливы следующие соотношения:

$$Q_{iij'j''}(\mathbf{q}) = Q_{jij'j''}(\mathbf{q}) = Q_{i'j'j''}(\mathbf{q}),$$

$$Q_{i'j'j''}(\mathbf{q}) = Q_{ij'j''}(\mathbf{q}) = 0, \quad (5)$$

которые вытекают из симметричности и равенства 0 следа тензора Q_{ij} . Учитывая, что в силу изотропии пространства $Q_{iij'j''}(\mathbf{q})$ должен оставаться неизменным при любых вращениях вокруг вектора \mathbf{q} , и используя формулы (5), можно получить общий вид тензора $Q_{iij'j''}(\mathbf{q})$

$$Q_{iij'j''}(\mathbf{q}) = \tilde{\lambda}(q) \delta_{ij} \delta_{i'j''} + \tilde{\mu}(q) (\delta_{ii'} \delta_{jj''} + \delta_{ij} \delta_{i'j''}) +$$

$$+ \tilde{\lambda}^{(1)}(q) (q_i q_j \delta_{i'j''} + q_{i'} q_j \delta_{ij}) + \tilde{\mu}^{(1)}(q) (q_i q_{i'} \delta_{ij''} +$$

$$+ q_j q_{i'} \delta_{ii'} + q_i q_{j'} \delta_{i'j} + q_{i'} q_j \delta_{ij''}) + \tilde{\lambda}^{(2)}(q) q_i q_{i'} q_{j'} q_{j''}, \quad (6)$$

причем

$$\tilde{\mu}(q) = -\frac{1}{2} (3\tilde{\lambda}(q) + q^2 \tilde{\lambda}^{(1)}(q)), \quad \tilde{\mu}^{(1)}(q) = -\frac{1}{4} (3\tilde{\lambda}^{(1)}(q) + q^2 \tilde{\lambda}^{(2)}(q)) \quad (7)$$

Подставляя формулы (3) – (7) в выражение (1) и учитывая, что дифференциальное сечение рассеяния в единице объема связано с I выражением

$h = IR^2/I_0 V$, где $I_0 = \frac{c}{8\pi} E_0^2$, получаем

$$h = \left(\frac{\omega}{c}\right)^4 \left\{ \tilde{\alpha}_0^2 D(q) (\mathbf{ee}')^2 + \tilde{\beta}_0^2 \left[-\frac{1}{2} (3\tilde{\lambda}(q) + q^2 \tilde{\lambda}^{(1)}(q)) - \right. \right. \\ \left. \left. - \frac{1}{2} (\tilde{\lambda}(q) + q^2 \tilde{\lambda}^{(1)}(q)) (\mathbf{ee}')^2 + \frac{q^2}{2} (\tilde{\lambda}^{(1)}(q) - q^2 \tilde{\lambda}^{(2)}(q)) (\mathbf{n}_q \mathbf{e}) (\mathbf{n}_q \mathbf{e}') (\mathbf{ee}') - \right. \right. \\ \left. \left. - \frac{q^2}{4} (3\tilde{\lambda}^{(1)}(q) + q^2 \tilde{\lambda}^{(2)}(q)) [(\mathbf{n}_q \mathbf{e})^2 + (\mathbf{n}_q \mathbf{e}')^2] + q^4 \tilde{\lambda}^{(2)}(q) (\mathbf{n}_q \mathbf{e})^2 (\mathbf{n}_q \mathbf{e}')^2 \right] \right\}, \quad (8)$$

где V – объем системы, $\mathbf{n}_q = \mathbf{q}/q$.

Чтобы найти корреляционные функции $D(q)$ и $Q_{ij'j''}(q)$, воспользуемся флюктуационно-диссипационной теоремой. Пусть на каждый сегмент действует слабое внешнее поле $U(\mathbf{n}, \mathbf{r})$, которое создает неоднородное среднее распределение сегментов $\delta\tilde{c}(\mathbf{n}, \mathbf{r}) = \tilde{c}(\mathbf{n}, \mathbf{r}) - \tilde{c}_0$, где $\tilde{c}_0 = N/4\pi V$. Общая линейная связь между $\delta\tilde{c}$ и U имеет вид

$$\langle \delta c(\mathbf{n}, \mathbf{r}) \rangle = \iiint \chi(\mathbf{n}, \mathbf{r}, \mathbf{n}', \mathbf{r}') U(\mathbf{n}', \mathbf{r}') d^3 r' d^3 n', \quad (9)$$

где $\chi(\mathbf{n}, \mathbf{r}, \mathbf{n}', \mathbf{r}')$ – обобщенная восприимчивость, которая зависит только от разности $\mathbf{r}-\mathbf{r}'$. В силу флюктуационно-диссипационной теоремы

$$\langle \delta\tilde{c}(\mathbf{n}, \mathbf{r}) \delta\tilde{c}(\mathbf{n}', \mathbf{r}') \rangle_0 = -T\chi(\mathbf{n}, \mathbf{r}, \mathbf{n}', \mathbf{r}'), \quad (10)$$

причем индекс «0» указывает, что усреднение производится при $U=0$, поэтому $\langle \tilde{c}(\mathbf{n}, \mathbf{r}) \rangle_0 = \tilde{c}_0$. Удобно при вычислении рассеяния на флюктуациях концентрации рассматривать поле, не зависящее от \mathbf{n} , т. е. $U(\mathbf{r})$, а при вычислении рассеяния на флюктуациях ориентации – поле квадрупольного типа $U(\mathbf{n}, \mathbf{r}) = -U_{ij}(\mathbf{r}) \frac{3n_i n_j - \delta_{ij}}{2}$. Тогда формулы (9), (10) приобретают вид

$$\langle \delta\tilde{c}(\mathbf{r}) \rangle = \int \chi(\mathbf{r}, \mathbf{r}') U(\mathbf{r}') d^3 r' \quad (11)$$

$$\langle \delta\tilde{c}(\mathbf{r}) \delta\tilde{c}(\mathbf{r}') \rangle_0 = -T\chi(\mathbf{r}, \mathbf{r}') \quad (12)$$

$$\langle Q_{ij}(\mathbf{r}) \rangle = \int \chi_{ijij'}(\mathbf{r}, \mathbf{r}') U_{ij'}(\mathbf{r}') d^3 r' \quad (13)$$

$$\langle Q_{ij}(\mathbf{r}) Q_{ij'}(\mathbf{r}') \rangle_0 = T\chi_{ijij'}(\mathbf{r}, \mathbf{r}') \quad (14)$$

Сравнивая формулы (12), (14) с выражением (4), находим

$$D(\mathbf{q}) = -T\chi(\mathbf{q}), \quad \chi(\mathbf{q}) = \int \chi(\mathbf{r}, 0) \exp(-i\mathbf{qr}) d^3 r \quad (15)$$

$$Q_{ijij'}(\mathbf{q}) = T\chi_{ijij'}(\mathbf{q}), \quad \chi_{ijij'}(\mathbf{q}) = \int \chi_{ijij'}(\mathbf{r}, 0) \exp(-i\mathbf{qr}) d^3 r \quad (16)$$

Таким образом, задача о светорассеянии сводится к нахождению обобщенной восприимчивости, т. е. реакции $\delta\tilde{c}(\mathbf{n}, \mathbf{r})$ на внешнее поле $U(\mathbf{n}, \mathbf{r})$. Воспользуемся методом среднего поля [7]. На каждый сегмент помимо внешнего поля действует еще среднее молекулярное поле U_{int} , обусловленное взаимодействием сегментов между собой

$$U_{int}(\mathbf{n}, \mathbf{r}) = \delta F_{int}/\delta\tilde{c}(\mathbf{n}, \mathbf{r}), \quad (17)$$

где $F_{int}[\tilde{c}(\mathbf{n}, \mathbf{r})]$ – свободная энергия взаимодействия сегментов. Область существования изотропного раствора жесткоцепных макромолекул ограничивается малыми объемными долями Φ полимера в растворе $\Phi \sim d/l \ll 1$ [9], поэтому можно использовать второе вириальное приближение для свободной энергии [12]

$$F_{int} = \frac{T}{2} \iiint \tilde{c}(\mathbf{n}, \mathbf{r}) \tilde{c}(\mathbf{n}', \mathbf{r}) B(\mathbf{n}, \mathbf{n}') d^2 n d^2 n' d^3 r, \quad (18)$$

где второй вириальный коэффициент взаимодействия двух сегментов $B(\mathbf{n}, \mathbf{n}') = 2l^2 d |\sin \gamma_{\mathbf{n}\mathbf{n}'}|$.

Функцию распределения сегментов в суммарном эффективном поле $U_{ef}(\mathbf{n}, \mathbf{r}) = U(\mathbf{n}, \mathbf{r}) + U_{int}(\mathbf{n}, \mathbf{r})$ можно найти, используя систему уравнений, полученную в работе [8] для раствора персистентных макромолекул

$$\hat{g}\psi(\mathbf{n}, \mathbf{r}) = \Lambda\psi(\mathbf{n}, \mathbf{r}) \exp(U_{ef}(\mathbf{n}, \mathbf{r})/T) \quad (19)$$

$$\tilde{c}(\mathbf{n}, \mathbf{r}) = \tilde{c}_0 \psi(\mathbf{n}, \mathbf{r}) \psi^+(\mathbf{n}, \mathbf{r}) \exp(U_{ef}(\mathbf{n}, \mathbf{r})/T), \quad (20)$$

где $\hat{g} = 1 + \frac{l}{l} \Delta_{\mathbf{n}} + l \mathbf{n} \nabla_{\mathbf{r}}$ – оператор, задающий связь сегментов в длинных полимерных цепях, $\psi^+(\mathbf{n}, \mathbf{r}) = \psi(-\mathbf{n}, \mathbf{r})$, Λ – неизвестный коэффициент. Линеаризуем эту систему уравнений и перейдем к пределу $l/l \rightarrow 0$

$$\Delta_{\mathbf{n}} \psi(\mathbf{n}, \mathbf{r}) + l \ln \frac{\partial \psi(\mathbf{n}, \mathbf{r})}{\partial \mathbf{r}} = (U_{ef}(\mathbf{n}, \mathbf{r}) + \lambda) \psi(\mathbf{n}, \mathbf{r}) \quad (21)$$

$$\tilde{c}(\mathbf{n}, \mathbf{r}) = \tilde{c}_0 \psi(\mathbf{n}, \mathbf{r}) \psi^+(\mathbf{n}, \mathbf{r}), \quad (22)$$

где $U_{ef}(\mathbf{n}, \mathbf{r}) = \frac{l}{l} \frac{1}{T} U_{ef}(\mathbf{n}, \mathbf{r})$, $\lambda = (l/l) \ln \Lambda$. В однородном состоянии (при $U=0$) $\tilde{c}(\mathbf{n}, \mathbf{r}) = \tilde{c}_0$ и из соотношения (22) получаем $\psi = \psi^{(0)} = 1$. С учетом первого порядка по цюлю $\psi = 1 + \psi^{(1)}$, и тогда из выражения (22) находим

$$\delta \tilde{c}(\mathbf{n}, \mathbf{r}) = \tilde{c}_0 [\psi^{(1)}(\mathbf{n}, \mathbf{r}) + \psi^{(1)+}(\mathbf{n}, \mathbf{r})] \quad (23)$$

Подставляя в формулу (21) $\psi(\mathbf{n}, \mathbf{r}) = 1 + \psi^{(1)}(\mathbf{n}, \mathbf{r})$, а также найденное из выражений (17), (18), (23) $U_{int}(\mathbf{n}, \mathbf{r})$ и переходя к фурье-представлению, получаем в первом порядке по U и $\psi^{(1)}$

$$(\Delta_{\mathbf{n}} - ZK) \psi^{(1)}(\mathbf{n}, \mathbf{q}) + il(\mathbf{q}\mathbf{n}) \psi^{(1)}(\mathbf{n}, \mathbf{q}) = U(\mathbf{n}, \mathbf{q}), \quad (24)$$

где $Z = 48\Phi/\Phi^*$, $\Phi^* = 12 \frac{d}{l}$ [13], $K\psi(\mathbf{n}, \mathbf{q}) = \frac{1}{\pi^2} \int \psi(\mathbf{n}', \mathbf{q}) |\sin \gamma_{\mathbf{n}\mathbf{n}'}| d^2 n'$ – оператор, имеющий собственные функции Y_n^m и собственные значения $\kappa_0 = 1$, $\kappa_{2n+1} = 0$, $\kappa_{2n} = \frac{(1/2)_n (-1/2)_n}{n! (n+1)!}$, где $(a)_n = a(a+1) \dots (a+n-1)$ [14].

Разложим $U(\mathbf{n}, \mathbf{q})$ по сферическим функциям, выбрав полярную ось параллельно вектору q ,

$$U(\mathbf{n}, \mathbf{q}) = - \sum_{l, m} u_{l, m}(\mathbf{q}) Y_l^m(\mathbf{n}) \quad (25)$$

Используя очевидные свойства симметрии уравнения (24), легко показать, что его решение с правой частью формулы (25) имеет общий вид

$$\psi^{(1)}(\mathbf{n}, \mathbf{q}) = \sum_{l, m, l'} u_{l', m}(\mathbf{q}) Y_{l'}^m(\mathbf{n}) \psi_{l, m}(\mathbf{q}) \quad (26)$$

Этот общий вид упростится, если использовать поле $U(\mathbf{r})$ для рассеяния на флуктуациях концентрации и поле квадрупольного типа для рассеяния на флуктуациях ориентации. Для коэффициентов $\psi_{l, l', m}$ (индекс l' в первом случае равен нулю, а во втором – двум) получаются системы зацепляющихся уравнений, причем уравнения для разных m не зацеп-

лены

$$-[l(l+1) + Z\kappa_l] \psi_{l,\nu,m} + ilq \left[\frac{l-m}{2l-1} \psi_{l-1,\nu,m} + \frac{l+m+1}{2l+3} \psi_{l+1,\nu,m} \right] = -\delta_{ll'} \quad (27)$$

Используя соотношения (11) – (16), (24) – (26), нетрудно найти функцию $D(q)$ и неизвестные коэффициенты $\tilde{\lambda}(q)$, $\tilde{\lambda}^{(1)}(q)$, $\tilde{\lambda}^{(2)}(q)$ в разложении (6)

$$\begin{aligned} D(q) &= 2B\psi_{0,0,0}(q) \\ \tilde{\lambda}(q) &= 0,1B(\psi_{2,2,0}(q) - 3\psi_{2,2,2}(q)) \\ q^2\tilde{\lambda}^{(1)}(q) &= 0,3B(\psi_{2,2,2}(q) - \psi_{2,2,0}(q)) \\ q^4\tilde{\lambda}^{(2)}(q) &= 0,3B(3\psi_{2,2,0}(q) + \psi_{2,2,2}(q) - 4\psi_{2,2,1}(q)), \end{aligned}$$

где $B = \left(\frac{l}{l}\right)^2 \frac{48}{\pi d l^2} \frac{\Phi}{\Phi^*}$. Следует заметить, что в окончательном выражении для h будут стоять произведения $\tilde{\alpha}_0^2 B = \alpha_0^2 \frac{48}{\pi d l^2} \frac{\Phi}{\Phi^*}$ и $\tilde{\beta}_0^2 B = \beta_0^2 \frac{48}{\pi d l^2} \frac{\Phi}{\Phi^*}$, где изотропная и анизотропная поляризуемости сегмента Куна $\alpha_0 = \tilde{\alpha}_0 l/l$, $\beta_0 = \tilde{\beta}_0 l/l$. Коэффициенты $\psi_{0,0,0}$, $\psi_{2,2,0}$, $\psi_{2,2,1}$, $\psi_{2,2,2}$ зависят не только от q , но и от Φ и могут быть получены с любой степенью точности численным решением системы (27). В пределе малых q можно получить аналитические выражения для коэффициентов

$$\begin{aligned} \psi_{0,0,0}(q) &= \frac{1}{Z + (lq)^2/6}; \quad \psi_{2,2,0}(q) = \frac{1}{6} \frac{1}{1 - \Phi/\Phi^* + (lq)^2 \cdot 13/504} \\ \psi_{2,2,1}(q) &= \frac{1}{6} \frac{1}{1 - \Phi/\Phi^* + (lq)^2 \cdot 10/504}; \\ \psi_{2,2,2}(q) &= \frac{1}{6} \frac{1}{1 - \Phi/\Phi^* + (lq)^2/504} \end{aligned}$$

При $q=0$ для дифференциального сечения рассеяния в единице объема получаем

$$h = \left(\frac{\omega}{c}\right)^4 \frac{2}{\pi d l^2} \left\{ \alpha_0^2 (\mathbf{e}\mathbf{e}')^2 + \frac{2\beta_0^2}{5} \frac{\Phi/\Phi^*}{1 - \Phi/\Phi^*} [3 + (\mathbf{e}\mathbf{e}')^2] \right\},$$

а при $lq \ll 1$ (с учетом второго порядка по lq) для вертикально поляризованного падающего света ($(\mathbf{n}_q \mathbf{e}) = 0$)

$$\begin{aligned} h &= \left(\frac{\omega}{c}\right)^4 \frac{48}{\pi d l^2} \frac{\Phi}{\Phi^*} \left\{ \frac{2\alpha_0^2 (\mathbf{e}\mathbf{e}')^2}{48\Phi/\Phi^* + (lq)^2/6} + \frac{\beta_0^2}{60(lq)^2} \left[\frac{3}{x + 1/504} + \right. \right. \\ &\quad \left. \left. + \frac{(\mathbf{e}\mathbf{e}')^2}{x + 13/504} - \frac{3}{56} \frac{(\mathbf{n}_q \mathbf{e}')^2}{(x + 10/504)(x + 1/504)} \right] \right\}, \end{aligned} \quad (28)$$

где $x = \frac{\Phi^* - \Phi}{\Phi^* (lq)^2}$, а квадраты скалярных произведений $(\mathbf{e}\mathbf{e}')^2 = \cos^2 \varphi$, $(\mathbf{n}_q \mathbf{e}')^2 = \sin^2 \varphi \cos^2 \frac{\theta}{2}$. При $\Phi = \Phi^*$ из формулы (28) получается

$$h = \frac{403,2}{(lq)^2} \left(\frac{\omega}{c}\right)^4 \frac{\beta_0^2}{\pi d l^2} \left[3 + \cos^2 \varphi - 2,7 \sin^2 \varphi \cos^2 \frac{\theta}{2} \right] \quad (29)$$

Из приведенных выше результатов видно, что дифференциальное сечение рассеяния в единице объема возрастает при стремлении Φ к Φ^* ,

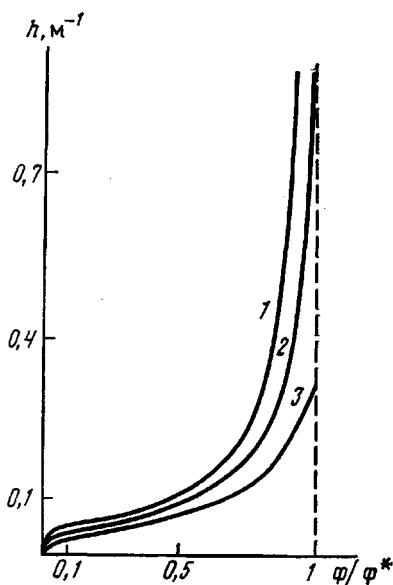


Рис. 2

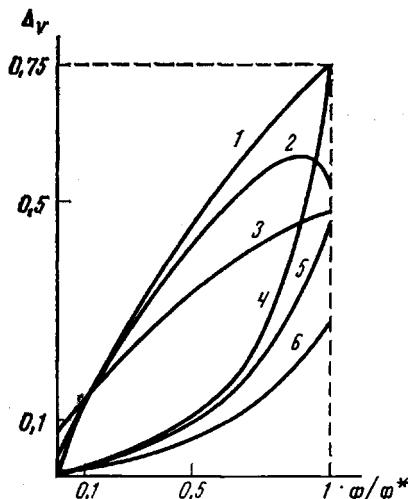


Рис. 3

Рис. 2. Зависимость дифференциального сечения светорассеяния в единице объема от объемной доли полимера при значениях параметра $lq=0$ (1), 5 (2) и 10 (3). Угол рассеяния взят равным 90° , падающий и рассеянный свет вертикально поляризованы, $\alpha_0/\beta_0=1$

Рис. 3. Зависимость степени деполяризации рассеянного под углом 90° света при вертикально поляризованном падающем свете от объемной доли полимера при значениях параметров α_0/β_0 и lq : 1 — $lq=0$, $\alpha_0/\beta_0=1$; 2 — $lq=3$, $\alpha_0/\beta_0=1$; 3 — $lq=8$, $\alpha_0/\beta_0=1$; 4 — $lq=0$, $\alpha_0/\beta_0=3$; 5 — $lq=3$, $\alpha_0/\beta_0=3$; 6 — $lq=8$, $\alpha_0/\beta_0=3$

причем для нулевого волнового вектора рассеяния оно обращается в бесконечность при $\Phi=\Phi^*$, а при $lq \ll 1$ значение h при $\Phi=\Phi^*$ определяется формулой (29). Оно возрастает при уменьшении q по закону $1/q^2$. При значениях Φ , не слишком близких к Φ^* , h имеет плато, которое становится более горизонтальным при увеличении отношения α_0/β_0 . Зависимость h от угла рассеяния θ имеет максимум при $\theta=0$ и минимум при $\theta=\pi$. На рис. 2 приведены графики зависимости h от Φ для вертикально поляризованной компоненты рассеянного под углом 90° света при вертикально поляризованном падающем для разных значений lq (отношение α_0/β_0 взято равным единице).

Была вычислена также степень деполяризации рассеянного света при вертикально поляризованном падающем свете Δ_V , которая определяется как $\Delta_V=I_{hv}/I_{vv}$, где I_{vv} — интенсивность вертикальной компоненты рассеянного света, а I_{hv} — горизонтальной. Она равна при произвольном угле рассеяния

$$\Delta_V = 3 \frac{\psi_{2,2,2} + (\psi_{2,2,1} - \psi_{2,2,2}) \cos^2(\theta/2)}{3\psi_{2,2,2} + \psi_{2,2,0} + 20\psi_{0,0,0}(\alpha_0/\beta_0)^2}$$

Аналитическая формула для Δ_V при $lq \ll 1$ имеет вид

$$\Delta_V = 3 \frac{\frac{1}{x+1/504} \sin^2(\theta/2) + \frac{1}{x+10/504} \cos^2(\theta/2)}{\frac{3}{x+1/504} + \frac{1}{x+13/504} + \frac{120(lq)^2}{48\Phi/\Phi^* + (lq)^2/6} \left(\frac{\alpha_0}{\beta_0}\right)^2}$$

а при $q=0$

$$\Delta_V = \frac{3}{4} \frac{1}{1 + 5/8(\alpha_0/\beta_0)^2(\Phi^*/\Phi - 1)}$$

Графики зависимости Δ_V от объемной доли полимера для случая рас-

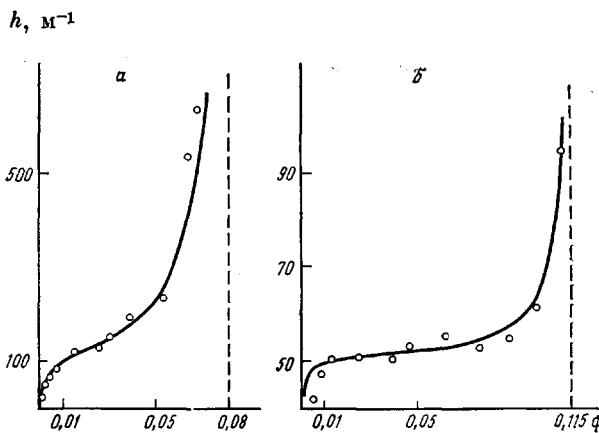


Рис. 4. Сравнение теоретической зависимости (кривая) дифференциального сечения светорассеяния в единице объема от объемной доли полимера с экспериментальными данными (точки) для растворов ПБГ в ДМФА (а) и ПФТА в серной кислоте (б). Угол рассеяния $\theta=90^\circ$, падающий и рассеянный свет вертикально поляризованы. а: $lq=3,25$, $\alpha_0/\beta_0=1,3$, $\Phi^*=0,08$; б: $lq=0,7$, $\alpha_0/\beta_0=6$, $\Phi^*=0,115$

сения под углом 90° при разных значениях параметров lq и α_0/β_0 приведены на рис. 3. Степень деполяризации рассеянного света при вертикально поляризованном падающем при $q=0$ монотонно возрастает от нуля при $\Phi=0$ до значения 0,75 при $\Phi=\Phi^*$, однако при $q \neq 0$ Δ_V сначала возрастает, а потом начинает убывать. Положение максимума зависит от параметров α_0/β_0 и lq . С увеличением α_0/β_0 или с ростом lq максимум пропадает. При $lq \ll 1$ для значения параметра α_0/β_0 , при котором пропадает максимум, можно получить приближенную оценку $\alpha_0/\beta_0 \approx 2\sqrt{3}/lq$.

На рис. 4 проведено сравнение теоретических кривых для дифференциального сечения рассеяния в единице объема с экспериментальными данными для растворов поли- γ -бензил-L-глютамата (ПБГ) в ДМФА и поли-n-фенилентерефталамида (ПФТА) в H_2SO_4 , которые приводятся в работе [6]. Это сравнение позволяет определить анизотропию молекулярной восприимчивости α_0/β_0 и значение Φ^* , т. е. уточнить отношение l/d для этих полимеров. Для ПБГ в ДМФА эти параметры оказались приблизительно равными $\alpha_0/\beta_0 \approx 1,3$, $l/d \approx 150$, а для ПФТА в H_2SO_4 $\alpha_0/\beta_0 \approx 6$, $l/d \approx 100$.

ЛИТЕРАТУРА

1. Де Жен П. // Идеи скейлинга в физике полимеров. М., 1981.
2. Папков С. П., Куличихин В. Г. // Жидкокристаллическое состояние полимеров. М., 1977.
3. Parkov S. P. // Advances Polymer Sci. 1984. V. 59. P. 75.
4. Андреева В. М., Коневец В. И., Тагер А. А. // Высокомолек. соед. Б. 1981. Т. 23. № 7. С. 538.
5. Коневец В. И., Андреева В. М., Тагер А. А. // Высокомолек. соед. А. 1985. Т. 27. № 5. С. 959.
6. Коневец В. И. Дис. ... канд. хим. наук. Свердловск: Уральский гос. ун-т, 1983.
7. Лифшиц И. М. // Журн. эксперим. и теорет. физики. 1968. Т. 55. № 9. С. 2408.
8. Grosberg A. Yu., Khokhlov A. R. // Advances Polymer Sci. 1981. V. 41. P. 53.
9. Khokhlov A. R., Semenov A. N. // Physica. A. 1981. V. 108. № 2/3. P. 546.
10. Ландау Л. Д., Лифшиц Е. М. // Теория поля. М., 1973.
11. Ландау Л. Д., Лифшиц Е. М. // Электродинамика сплошных сред. М., 1982.
12. Onsager L. // Ann. N. Y. Acad. Sci. 1949. V. 51. № 4. P. 627.
13. Семенов А. Н. Дис. ... канд. физ.-мат. наук. М.: МГУ, 1984.
14. Kayser R. F., Raveche H. J. // Phys. Rev. A. 1978. V. 17. № 6. P. 2067.

Московский государственный
университет им. М. В. Ломоносова

Поступила в редакцию
24.III.1987

**THEORY OF ELASTIC LIGHT SCATTERING IN SOLUTIONS
OF SEMIFLEXIBLE MACROMOLECULES IN THE REGION
OF LIQUID-CRYSTALLINE TRANSITION**

Ivanov V. A., Semenov A. N.

S u m m a r y

The theory of elastic light scattering from the isotropic solution of semiflexible-persistent macromolecules when approaching to the liquid-crystalline transition point is presented. The differential cross-section of scattering in the volume unity for scattering under arbitrary angle with arbitrary value of the wave scattering vector q and the degree of depolarization of scattered light have been calculated. The analytical results for small q and accurate results of the computer numerical calculation are discussed. The comparison with an experiment has been made.